

MENU**SEARCH****INDEX****DETAIL****JAPANESE**

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-233479

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

B32B 27/34**B32B 7/12****B32B 9/00****B32B 27/18****B32B 27/36****B32B 27/40****B65D 65/40**

(21)Application number : 11-036977

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.1999

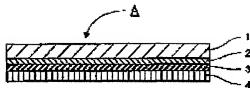
(72)Inventor : KANAI MITSURU
KUROKAWA HIDEKI
TSUZUKI MICHINORI
TAKAHASHI HIDEAKI
YAMAMOTO HIROSHI

(54) LAMINATE MATERIAL AND PACKING CONTAINER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminate material having excellent transparency and high barrier properties against oxygen gas, steam or the like, rich in aroma retentivity, impact resistance, thrust resistance and the preservability of content, having post-formability and excellent laminate strength and enhanced in the filling and packing aptitude of content, especially, a liquid seasoning.

SOLUTION: A laminate material A is constituted by providing a membrane 2 of inorg. oxide on one surface of a barrier nylon film and further providing a coating membrane 3 comprising a primer compsn. containing a silane coupling agent or a polyester resin compsn. on the



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-233479

(P2000-233479A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 3 2 B 27/34		B 3 2 B 27/34	3 E 0 8 6
7/12		7/12	4 F 1 0 0
9/00		9/00	A
27/18		27/18	Z
27/36		27/36	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-36977	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年2月16日 (1999.2.16)	(72) 発明者	金井 満 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	黒川 英樹 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(74) 代理人	100111659 弁理士 金山 聡

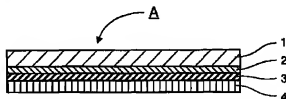
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層材およびそれを使用した包装用容器

(57) 【要約】

【課題】 優れた透明性と酸素ガス、水蒸気等に対する高いバリア性を有し、更に、保香性、耐衝撃性、耐突き刺し性、内容物に対する保存性等に富み、かつ、後加工適性を有し、また、ラミネート強度に優れ、内容物、特に、液体調味料に対する充填包装適性の良好な積層材およびそれを使用した包装用容器を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 バリア性ナイロンフィルムの一の面に、無機酸化物の薄膜を設け、更に、該無機酸化物の薄膜の上に、シランカップリング剤を含むプライマー組成物、または、ポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜を設け、更にまた、該コーティング薄膜の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層したことを特徴とする積層材およびそれを使用した包装用容器に関するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリア性ナイロンフィルムの一の面に、無機酸化物の薄膜を設け、更に、該無機酸化物の薄膜の上に、シランカップリング剤を含むプライマー組成物またはポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜を設け、また、該コーティング薄膜の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層したことを特徴とする積層材。

【請求項2】 バリア性ナイロンフィルムが、二軸延伸バリア性ナイロンフィルムであることを特徴とする上記の請求項1に記載する積層材。

【請求項3】 バリア性ナイロンフィルムが、MXDナイロンフィルム、ナイロン樹脂層とMXDナイロン樹脂層とナイロン樹脂層とからなる多層積層フィルム、または、ナイロン樹脂層とエチレンビニルアルコール共重合体層とナイロン樹脂層とからなる多層積層フィルムであることを特徴とする上記の請求項1～2に記載する積層材。

【請求項4】 無機酸化物の薄膜が、無機酸化物の蒸着膜からなることを特徴とする上記の請求項1～3に記載する積層材。

【請求項5】 無機酸化物の蒸着膜が、酸化珪素または酸化アルミニウムの蒸着膜からなることを特徴とする上記の請求項1～4に記載する積層材。

【請求項6】 無機酸化物の薄膜が、化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜からなることを特徴とする上記の請求項1～5に記載する積層材。

【請求項7】 無機酸化物の薄膜が、物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜からなることを特徴とする上記の請求項1～5に記載する積層材。

【請求項8】 コーティング薄膜が、シランカップリング剤と充填剤を含むポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜からなることを特徴とする上記の請求項1～7に記載する積層材。

【請求項9】 コーティング薄膜が、シランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物によるコーティング薄膜からなることを特徴とする上記の請求項1～7に記載する積層材。

【請求項10】 コーティング薄膜とヒートシール性樹脂層との間に、アンカーコート剤層、または、ラミネート用接着剤層を介して積層してなることを特徴とする上記の請求項1～9に記載する積層材。

【請求項11】 ラミネート用接着剤層が、ポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールとイソシアネートとの硬化反応により皮膜形成されるラミネート用接着剤層からなることを特徴とする上記の請求項10に記載する積層材。

【請求項12】 ラミネート用接着剤層が、JIS K 6301に準じた4号ダンベルにて23℃、50%RHの環境下で300mm/min.の速度条件で測定し

て、300%～550%の引っ張り伸度を有することを特徴とする上記の請求項11に記載する積層材。

【請求項13】 バリア性ナイロンフィルムの一の面に、無機酸化物の薄膜を設け、更に、該無機酸化物の薄膜の上に、シランカップリング剤を含むプライマー組成物、または、ポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜を設け、また、該コーティング薄膜の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層した積層材を使用し、これを製袋または製函してなることを特徴とする包装用容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層材およびそれを使用した包装用容器に関し、更に詳しくは、透水性、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性、保水性、耐衝撃性、耐突き刺し性、ラミネート強度、内容物に対する保存性等に優れ、食品包装分野、医薬品包装分野、洗剤、シャンプー、オイル、歯磨き等の非食品分野等における種々の物品、特に、ドレッシング、油、醤油、味噌、ソース、酢、マヨネーズ等の液体調味料等に対する充填包装適性を有し、更に、電子レンジ適性を備え、かつ、後加工適性に優れた積層材およびそれを使用した包装用容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性を備え、良好な保存適性を有する包装用材料としては、種々のものが開発され、提案されているが、近年、それらの一つとして、可撓性プラスチック基材の上に、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた構成からなる透明バリアフィルム、それを使用した包装用積層材および包装用容器等が提案されている。このものは、従来のアルミニウム箔、ポリ塩化ビニレン系樹脂コートナイロンフィルム等を使用した包装用積層材等と比較して、透明性に優れ、かつ、水蒸気、酸素ガス等に対する高いバリア性と保水性等を有し、更に、廃棄時における環境上の問題もなく、包装用材料、その他等にその需要が大いに期待されているものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の透明バリアフィルム、それを使用した包装用積層材等におけるバリア性能は、アルミニウム箔等のバリア材と比べて、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性能が劣るといった問題点がある。このため、上記の透明バリアフィルム、それを使用した包装用積層材等においては、バリア性能を上げるために、蒸着膜の膜厚を厚くすること、あるいは、バリア層と共に積層材の全体の層の厚さを厚くする必要がある。しかしながら、上記のような透明バリアフィルム、およびそれを使用した包装用積層材においては、無機酸化物の蒸着膜からなるバリア層それ自体

が、可撓性に劣ることから、そのフィルムを丸めたり、あるいは折り曲げたりすると、蒸着膜に簡単にクラックを発生し易く、例えば、印刷・ラミネート等の後加工時に、上記のような操作を採ると、簡単にクラックを発生し、一度、クラックが発生すると、バリア性を著しく低下するという問題点がある。また、上記の透明バリアフィルム、およびそれを使用した包装用積層材等においては、例えば、そのバリア性を向上させるために、蒸着膜の膜厚を厚くすることを試みると、逆に、蒸着膜の膜厚を厚くすることにより、クラック等が発生し易くなり、上記と同様な問題点を有するものである。更に、上記の透明バリアフィルム、およびそれを使用した包装用積層材においては、これが吸湿により寸法変化等を起こすと、蒸着膜がその寸法変化に追従し難く、簡単にクラックが発生し、この場合も、上記と同様な問題点を有することになるものである。また、上記の膜厚を向上させると、蒸着膜に着色が起こり、例えば、包装用材料等として使用すると、内容物の商品価値を著しく損なうという問題点がある。次にまた、上記のような透明バリアフィルムに、他の樹脂のフィルムないしシート等を押出しコート加工、あるいは、ドライラミネート加工等を行って包装用積層材を製造する場合、透明バリアフィルムとラミネート用接着剤、アンカーコート剤等との接着力が低いという問題点もあり、而して、そのようなラミネート強度の低下により、しばしば、袋体を構成する積層材において、層間剝離等を引き起こすという問題点がある。特に、内容物として、液体調味料等の液状ないし粘体状の内容物を充填包装すると、その内容物の影響を受けて、その袋体を構成する積層材において、ラミネート強度に欠け、その層間において剝離現象等を引き起こし、その用をなさないという問題点がある。而して、上記のラミネート強度等を向上させるために、コロナ処理等の前処理を行う場合もあるが、透明バリアフィルムにおいてはその効果があまり認められず、逆に、蒸着層に傷をつけるという問題点がある。また、上記の液体調味料等を充填包装する場合、無機酸化物の蒸着膜を設ける基材フィルムとして、ナイロンフィルム等を使用したものは、ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用したものに比較して、基材フィルムの保香性の違いから、保香性等が劣るという問題点がある。更にまた、上記の場合に、無機酸化物の蒸着膜の上に、更に、金属アルコキシドあるいはその加水分解物を主剤とするゾルゲルコーティング剤によるガスバリア性被膜を積層した透明バリアフィルムも提案されているが、基材フィルムとして、ナイロンフィルム等を使用したものは、ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用したものと比較して、保香性等が劣るという問題点を解決し得ないものであるというのが実状である。そこで本発明は、上記のような事情に鑑み、優れた透明性と酸素ガス、水蒸気等に対する高いバリア性を有し、更に、保香性、耐衝撃性、耐

突き刺し性、内容物に対する保存性に富み、かつ、後加工適性を有し、また、ラミネート強度に優れ、内容物、特に、液体調味料に対する充填包装適性の良好な積層材およびそれを使用した包装用容器を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような問題点を解決すべく種々研究の結果、基材として、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性、耐衝撃性、耐突き刺し性に優れ、強靱性に富む2軸延伸ナイロンフィルム、有機性と無機性とを有するシランカップリング剤、伸長性を有するポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂等に着目し、まず、バリア性ナイロンフィルムの一方の面に、無機酸化物の薄膜を設け、更に、該無機酸化物の薄膜の上に、シランカップリング剤を含むプライマー組成物、または、ポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜を設け、更にまた、該コーティング薄膜の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層して積層材を製造し、而して、該積層材を使用して製袋または製缶して包装用容器を製造し、該包装用容器内に内容物、特に、液体調味料等の液状ないし粘体状の内容物を充填包装したところ、優れた透明性と、酸素ガスあるいは水蒸気等に対する高いバリア性を有し、更に、保香性、耐衝撃性、耐突き刺し性、ラミネート強度等に優れ、また、液体調味料等の液状ないし粘体状の内容物に対する保存性に優れ、かつ、後加工時にクラック等の発生もなく、極めて高い後加工適性を有し、更に、包装製品を電子レンジにかけても、十分にその電子レンジ適性を有し、包装用材料として種々の物品の充填包装適性を有する積層材およびそれを使用した包装用容器等を製造し得ることを見出して本発明を完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、バリア性ナイロンフィルムの一方の面に、無機酸化物の薄膜を設け、更に、該無機酸化物の薄膜の上に、シランカップリング剤を含むプライマー組成物またはポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜を設け、更にまた、該コーティング薄膜の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層したことを特徴とする積層材およびそれを使用した包装用容器に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】上記の本発明について以下に更に詳しく説明する。まず、本発明にかかる積層材およびそれを使用した包装用容器の構成についてその二を例示して図面を用いて説明すると、図1および図2は、本発明にかかる積層材の層構成を示す概略的断面図であり、図3および図4は、上記の本発明にかかる透明バリアフィルムを使用した積層材を使用して製袋ないし製缶した包装用容器の構成を示す概略的斜視図である。

【0007】本発明にかかる積層材Aは、図1に示すよ

うに、バリア性ナイロンフィルム1の一方の面に、無機酸化物の薄膜2を設け、更に、該無機酸化物の薄膜2の上に、シランカップリング剤を含むプライマー組成物、または、ポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜3を設け、更にまた、該コーティング薄膜3の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層4を積層した構成からなることを基本構造とするものである。更に、本発明にかかる積層材について、他の例を例示すると、図2に示すように、上記の図1に示す積層材Aにおいて、コーティング薄膜3とヒートシール性樹脂層4との間に、アンカーコート剤層5、または、ラミネート用接着剤層5aを介して、少なくとも、ヒートシール性樹脂層4を積層してなる積層材Bを挙げることができる。而して、上記に挙げた例は、本発明にかかる積層材を構成する二つの例であり、これにより本発明は限定されるものではなく、例えば、本発明においては、図示しないが、ヒートシール性樹脂層等の他に、更に、その使用目的、充填包装する内容物、流通経路、販売形態、用途等によって、他の基材を任意に積層して、種々の形態の積層材を設計して製造することができるものである。なお、本発明において、無機酸化物の薄膜と、シランカップリング剤を含むプライマー組成物、または、ポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜と、アンカーコート剤層、または、ラミネート用接着剤層とは、この順序で相互に隣接して積層して本発明に重要であるが、その他の各基材は、その使用目的、用途等によって、任意に積層して、種々の形態の積層材を設計して製造することができるものである。

【0008】次に、本発明において、上記のような積層材を使用して製袋ないし製筒してなる本発明にかかる包装用容器の構成について説明すると、かかる包装用容器としては、例えば、上記の図1に示す積層材Aを使用して製袋ないし製筒した包装用容器を例示して説明すると、図3の概略的斜視図に示すように、上記の積層材A、Aを2枚用意し、その最内層に位置するヒートシール性樹脂層4、4の面を対向させて重ね合わせ、しかる後その外周周辺の端部の三方をヒートシールしてシール部6、6を形成して、本発明にかかる三方シール型の軟包装用容器Cを製造することができる。而して、上記の三方シール型の軟包装用容器Cにおいては、その上方の開口部から内容物を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして、各種の包装製品を製造することができる。

【0009】或いはまた、本発明において、本発明にかかる包装用容器としては、図4の概略的斜視図に示すように、上記の積層材Aを使用し、その最内層に位置するヒートシール性樹脂層4、4の面を対向させて重ね合わせ、しかる後その外周周辺の端部の二方をヒートシールしてシール部6、6を形成して、本発明にかかる二方シール型の軟包装用容器Dを製造することができる。而し

て、上記の二方シール型の軟包装用容器Dにおいては、上記と同様に、その上方の開口部から内容物を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして、各種の包装製品を製造することができる。なお、本発明においては、上記に図示した例示の包装用容器に限定されるものでないことは言うまでもないことであり、その目的、用途等により、種々の形態の包装用容器を製造することができることは言うまでもないことである。

【0010】次に、本発明において、上記のような本発明にかかる積層材、包装用容器等を構成する材料、その製造法等について説明すると、かかる材料、製造法等としては、種々のものを採用することができる。まず、本発明において、本発明にかかる積層材、包装用容器を構成するバリア性ナイロンフィルムとしては、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性を有し、かつ、耐衝撃性、耐突き刺し性等に優れ、強靱性に富み、更に、無機酸化物の非結晶性の薄膜を保持し得るポリアミド系樹脂のフィルムでないシートであればいずれのものでも使用することができる。具体的には、例えば、MXDナイロン6フィルム（東洋紡株式会社製、商品名、N3100）、MXDナイロン樹脂とナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、その他等の各種のポリアミド系樹脂との2ないし3層以上からなる多層積層フィルム、あるいは、エチレン-ビニルアルコール共重合体と上記のナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、その他等の各種のポリアミド系樹脂との2ないし3層以上からなる多層積層フィルムを使用することができる。なお、上記の多層積層フィルムにおいて、各層間には、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、酸変性ポリオレフィン系樹脂、その他等の接着性樹脂層を介して積層することができる。而して、上記のMXDナイロン6フィルム、あるいは、多層積層フィルムは、テンナー方式、あるいは、チューブラー方式等の通常の2軸延伸方法で2軸方向に延伸加工した2軸延伸バリア性ナイロンフィルムを使用することが望ましく、また、その膜厚としては、10〜200μm位、好ましくは、10〜50μm位が望ましい。また、上記のMXDナイロンフィルム、あるいは、多層積層フィルムは、必要ならば、アンカーコート剤等をコーティングした表面平滑化処理、あるいは、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、火炎処理、オゾン処理等の任意の前処理等を施すこともできる。本発明においては、上記のようなバリア性ナイロンフィルムを基材として使用することにより、それが有する酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性、更に、それが有する強度、耐衝撃性、耐突き刺し性等の強靱性を利用して、それらの特性を有する積層材を製造するものである。

【0011】本発明において、上記の多層積層フィルム

の製造法について説明すると、その製造法としては、例えば、性質の異なる樹脂を多層フィルム化する成形方法、例えば、Tダイ法、インフレーション法等を採用するものである。具体的には、フィードバック法、マルチマニホールド法等の多層Tダイキャスト成形法、あるいは、多層インフレーション成形法等の成形方法を使用して、例えば、ナイロン樹脂層/酸変性ポリオレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層/エチレンービニルアルコール共重合体層/酸変性ポリオレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層/ナイロン樹脂層等の3種5層からなる多層積層フィルム、あるいは、ナイロン樹脂層/エチレンービニルアルコール共重合体層/ナイロン樹脂層、あるいは、ナイロン樹脂層/MXDナイロン樹脂層/ナイロン樹脂層等の2種3層からなる多層積層フィルム等を製造することができるものである。次に、本発明において、上記のような本発明にかかる多層積層フィルムを構成する各層の厚さとしては、例えば、ナイロン樹脂層の厚さとしては、約1~200 μ m位、好ましくは、5~50 μ m位が望ましく、また、エチレンービニルアルコール共重合体層、あるいは、MXDナイロン樹脂層としては、約1~100 μ m位、好ましくは、5~50 μ m位が望ましく、更に、各層間の接着性樹脂層としては、約1~100 μ m位、好ましくは、5~50 μ m位が望ましい。上記において、エチレンービニルアルコール共重合体としては、例えば、酢酸ビニルの含有率が約79~92wt%であるエチレンー酢酸ビニル共重合体を完全ケン化したエチレン含有率25~50mol%のエチレンービニルアルコール共重合体を使用することができる。

【0012】次にまた、本発明において、本発明にかかる積層材を構成する無機酸化物の薄膜としては、基本的に金属の酸化物をアモルファス（非晶質）化した薄膜であれば使用可能であり、例えば、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、カリウム（K）、スズ（Sn）、ナトリウム（Na）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、鉛（Pb）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）等の金属の酸化物をアモルファス（非晶質）化した薄膜を使用することができる。而して、包装材料等に適用するものとしては、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）等の金属の酸化物をアモルファス（非晶質）化した薄膜を挙げることができる。而して、上記の金属の酸化物をアモルファス（非晶質）化した薄膜は、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物等のように金属酸化物として呼ぶことができる、その表記は、例えば、 SiO_x 、 AlO_x 、 MgO_x 等のように MO_x （ただし、式中、Mは、金属元素を表し、Xの値は、金属元素によってそれぞれ範囲が異なる。）で表される。また、上記のXの値の範囲としては、ケイ素（Si）は、0~2、アルミニウム（Al）は、0~1.5、マグネシウム（Mg）は、0~1、カルシウム（Ca）は、0

~1、カリウム（K）は、0~0.5、スズ（Sn）は、0~2、ナトリウム（Na）は、0~0.5、ホウ素（B）は、0~1.5、チタン（Ti）は、0~2、鉛（Pb）は、0~1、ジルコニウム（Zr）は0~2、イットリウム（Y）は、0~1.5の範囲の値をとることができる。上記において、X=0の場合、完全な金属であり、透明ではなく全く使用することができない、また、Xの範囲の上限は、完全に酸化した値である。本発明において、包装材料としては、一般的に、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）以外は、使用される例に乏しく、ケイ素（Si）は、1.0~2.0、アルミニウム（Al）は、0.5~1.5の範囲の値のものを使用することができる。本発明において、上記のような無機酸化物の薄膜の膜厚としては、使用する金属、または金属の酸化物の種類等によって異なるが、例えば、50~3000Å位、好ましくは、100~1000Å位の範囲内で任意に選択して形成することが望ましい。また、本発明においては、無機酸化物の薄膜としては、無機酸化物の薄膜の1層だけではなく、2層あるいはそれ以上を積層した積層体の状態でもよく、また、使用する金属、または金属の酸化物としては、1種または2種以上の混合物で使用し、異種の材質で混合した無機酸化物の薄膜を構成することもできる。

【0013】次に、本発明において、バリア性ナイロンフィルムの上に、無機酸化物の薄膜を形成する方法について説明すると、かかる方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法（Physical Vapor Deposition法、PVD法）、あるいは、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、化学気相成長法等の化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition法、CVD法）等を挙げることができる。本発明において、無機酸化物の薄膜形成法について具体的に説明すると、上記のような金属の酸化物を原料とし、これを加熱してバリア性ナイロンフィルムの上に蒸着する真空蒸着法、または原料に金属または金属の酸化物を使用し、酸素を導入して酸化させてバリア性ナイロンフィルムの上に蒸着する酸化反応蒸着法、更に酸化反応をプラズマで助成するプラズマ助成式の酸化反応蒸着法等を用いて蒸着膜を形成することができる。また、本発明においては、酸化ケイ素の蒸着膜を形成する場合、オルガノシロキサンを原料とするプラズマ化学気相成長法を用いて蒸着膜を形成することができる。

【0014】本発明において、無機酸化物の薄膜形成法について、その具体例を挙げると、図5は、巻き取り式蒸着機の一例を示す概略的構成図である。図5に示すように、真空チャンバー111の中で、巻き出しロール112から繰り出すバリア性ナイロンフィルム113は、コーティングドラム114を通り、蒸着チャンバー115の中に入り、ここで、ろつば116で熱せられた蒸着

源を蒸発させ、更に、必要ならば、酸素吹き出し口 117 より酸素等を噴出させながら、上記の冷却したコーティングドラム 114 上のバリア性ナイロンフィルム 113 の上に、マスク 118、118 を介して無機酸化物の蒸着膜を成膜し、次いで蒸着膜を形成したバリア性ナイロンフィルム 113 を真空チャンバー 111 内に送り出し、次いで、巻き取りロール 119 に巻き取ることに

よって、本発明にかかる無機酸化物の薄膜を有するバリア性ナイロンフィルム 113 を製造することができる。
【0015】また、本発明において、上記のプラズマ化学気相成長法によって無機酸化物の薄膜を形成する具体例を例示すると、図 6 は、プラズマ化学蒸着装置の一例を例示する概略的構成図である。図 6 に示すように、プラズマ化学蒸着装置 211 の真空チャンバー 212 内に配置された巻き出しロール 213 からバリア性ナイロンフィルム 214 を繰り出し、更に、補助ロール 215 を介して一定の速度で搬送され、次いで、冷却・電極ドラム 216 周面上において、原料供給供給装置 217、218、219 から供給される、例えば、有機珪素化合物、酸素ガス、不活性ガス等からなる混合ガスを原料供給ノズル 220 を通して導入し、グロー放電プラズマ 221 によって、バリア性ナイロンフィルム 214 の一方の面に、酸化ケイ素の蒸着膜等の無機酸化物の薄膜を形成し製膜し、而して、冷却・電極ドラム 216 は、真空チャンバー 212 外に配置されている電源 222 から所定の電圧が印加されており、また、冷却・電極ドラム 216 の近傍には、マグネット 223 を配置してプラズマの発生を促進し、次に、上記で酸化ケイ素の蒸着膜等の無機酸化物の薄膜を形成したバリア性ナイロンフィルム 214 は、補助ロール 215 を介して巻き取りロール 224 に巻き取って、無機酸化物の薄膜を有するバリア性ナイロンフィルムを製造することができる。なお、図中、225 は、真空ポンプを表す。

【0016】上記において、無機酸化物の薄膜としての酸化ケイ素の蒸着膜を主体とする薄膜は、少なくとも珪素と酸素とを構成元素として有する珪素化合物からなり、更に、微量構成元素として、炭素または水素の一種以上の元素を含み、また、その膜厚が、100~500 Å の範囲内であることが好ましいものである。而して、本発明において、上記のような酸化ケイ素の薄膜としては、有機珪素化合物を原料とし、低温プラズマ発生装置等を利用するプラズマ化学気相成長法を用いて形成した蒸着膜を使用することができる。上記において、有機珪素化合物としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシ

ラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、その他等を使用することができる。本発明において、上記のような有機珪素化合物の中でも、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、または、ヘキサメチルジシロキサンを原料として使用することが、その取り扱い性、形成された蒸着膜の特性等から、特に、好ましい原料である。また、上記において、低温プラズマ発生装置としては、例えば、高周波プラズマ、パルス波プラズマ、マイクロ波プラズマ等の発生装置を使用することができ、而して、本発明においては、高活性の安定したプラズマを得るためには、高周波プラズマ方式による発生装置を使用することが望ましい。

【0017】次にまた、本発明において、本発明にかかる積層材を構成するシランカップリング剤を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜について説明すると、まず、シランカップリング剤を含むプライマー組成物としては、具体的には、シランカップリング剤と充填剤を含むポリウレタン系樹脂組成物、または、シランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物を使用することができる。上記において、シランカップリング剤としては、二元反応性を有する有機官能性シランモノ類を使用することができ、例えば、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、β-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルメルジメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビス（β-ヒドロキシエチル）-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルシリコーンの水溶液等の 1 種ないしそれ以上を使用することができる。上記のようなシランカップリング剤は、その分子の一端にある官能基、通常、クロロ、アルコキシ、または、アセトキシ基等が加水分解し、シラノール基（SiOH）を形成し、これが、無機酸化物の薄膜を構成する金属、あるいは無機酸化物の薄膜表面上の活性な基、例えば、水酸基等の官能基と何らかの作用により、例えば、脱水縮合反応等の反応を起こして、無機酸化物の薄膜表面上にシランカップリング剤が共有結合等で修飾され、更に、シラノール基自体の無機酸化物の薄膜表面に吸着や水素結合等により強固な結合を形成する。他方、シランカップリング剤の他端にあるビニル、メタクリル、アミノ、エポキシ、あるいは、メルカプト等の有機官能基が、そのシランカップリング剤の薄膜の上に形成される、例えば、ラミネート用接着剤層、

アンカーコート剤層、その他の層等と構成する物質と反応して強固な結合を形成する。而して、本発明においては、上記のような化学結合等により、ラミネート用接着剤層、アンカーコート剤層等を介して、無機酸化物の薄膜とヒートシール性樹脂層とが強固に密着して、そのラミネート強度を高め、ラミネート強度の高い強固な積層構造を形成可能とするものである。本発明においては、シランカップリング剤が有する無機性と有機性とを利用して、無機酸化物の薄膜と、接着剤層あるいはアンカーコート剤層を介して、ヒートシール性樹脂層との密着性を向上させ、これにより、そのラミネート強度等を高めるものである。

【0018】次に、本発明において、上記のプライマー組成物を構成する充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナホウト、シリカ、タルク、ガラスフリット、樹脂粉末、その他等のものを使用することができる。これは、ポリウレタン系樹脂組成物について、その粘度等を調整し、そのコーティング適性を高めるものである。

【0019】更に、本発明において、上記のプライマー組成物を構成するポリウレタン系樹脂としては、例えば、多官能イソシアネートとヒドロキシル基含有化合物との反応により得られるポリマー、具体的には、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、あるいは、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート等の多官能イソシアネートと、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール等のヒドロキシル基含有化合物との反応により得られる一液ないし二液型ポリウレタン系樹脂を使用することができる。而して、本発明において、上記のようなポリウレタン系樹脂を使用することにより、コーティング薄膜の伸長度を向上させ、例えば、ラミネート加工、あるいは、製袋加工等の後加工適性を向上させ、後加工時における無機酸化物の薄膜のクラック等の発生を防止するものである。

【0020】そして、本発明において、上記のポリウレタン系樹脂組成物としては、ポリウレタン系樹脂、1～30重量％に対し、シランカップリング剤、0.05～10重量％位、好ましくは、0.1重量％～5重量％位、充填剤0.1～20重量％位、好ましくは、1～10重量％位の割合で添加し、更に、必要ならば、安定剤、硬化剤、架橋剤、溶剤、紫外線吸収剤、その他等の添加剤を任意に添加し、溶媒、希釈剤等を加えて十分に混合してポリウレタン系樹脂組成物を調整する。而して、本発明においては、上記のようなポリウレタン系樹脂組成物を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレーコート、その他

グシ、しかる後コーティング膜を乾燥させて溶媒、希釈剤等を除去して、本発明にかかるコーティング薄膜を形成することができる。なお、本発明において、ポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜の膜厚としては、例えば、0.01～50μm位、好ましくは、0.1～5μm位が望ましい。なお、本発明において、上記のポリウレタン系樹脂組成物には、更に、必要な場合には、例えば、ニトセルローズ等のセルローズ誘導体、その他等の結合剤を任意に添加することができる。

【0021】次に、本発明において、上記のシランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物について説明すると、本発明においては、上記のシランカップリング剤の1種ないしそれ以上に、溶媒、希釈剤として、水(100)％若しくは、少なくとも、水を含むエタノール、イソプロピルアルコール(IPA)、あるいは、酢酸エチル等の単体あるいは混合体からなる溶媒、希釈剤等を加えて十分に溶解ないし混合してシランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物を調整する。次に、本発明においては、上記で調整した水・アルコール系組成物を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレーコート、その他のコーティング法で無機酸化物の薄膜の上にコーティングし、しかる後コーティング膜を乾燥させて溶媒、希釈剤等を除去して、本発明にかかるコーティング薄膜を形成することができる。而して、本発明において、上記のコーティング薄膜の膜厚としては、例えば、シランカップリング剤による単分子膜の状態でのコーティング薄膜が形成されていることが最も望ましく、従って、数十Å～数千Å位、更には、数μm位の膜厚であることが望ましい。

上記において、シランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物の調整に際しては、必要ならば、樹脂等の結合剤、安定剤、充填剤、溶剤、紫外線吸収剤、その他等の添加剤を任意に添加することができる。また、上記のシランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物において、シランカップリング剤の含有量としては、0.05～10重量％位、好ましくは、0.1～5重量％位が望ましく、また、水の含有量としては、1.0～100重量％位、好ましくは、5.0～75重量％位が望ましく、更に、アルコールの含有量としては、0.5～75重量％位、好ましくは、1.0～50重量％位が望ましい。而して、本発明においては、前述と同様に、シランカップリング剤による化学結合等により、ラミネート用接着剤層、アンカーコート剤層等を介して、無機酸化物の薄膜とヒートシール性樹脂層とが強固に密着して、そのラミネート強度を高め、ラミネート強度の高い強固な積層構造を形成可能とするものである。更に、本発明においては、シランカップリング剤が有する無機性と有機性とを利用して、無機酸化物の薄膜と、接着剤層あるいはアンカーコート剤層を介して、ヒートシール性樹脂層との密着性を向上させ、これにより、そ

のラミネート強度等を高めるものである。

【0022】次に、本発明において、本発明にかかる積層材を構成するポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜について説明すると、上記のポリエステル系樹脂としては、例えば、テレフタル酸等のベンゼン核を基本骨格とする芳香族飽和ジカルボン酸の一種またはそれ以上と、飽和二価アルコールの一種またはそれ以上との重縮合により生成する熱可塑性のポリエステル系樹脂を使用することができる。上記において、ベンゼン核を基本骨格とする芳香族飽和ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニルエーテル-4、4-ジカルボン酸、その他等を使用することができる。また、上記において、飽和二価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、2、2-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ナフタレングリコール、その他の芳香族ジオール等を使用することができる。本発明において、ポリエステル系樹脂としては、具体的には、例えば、テレフタル酸とエチレングリコールとの重縮合により生成する熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂、テレフタル酸とテトラメチレングリコールとの重縮合により生成する熱可塑性ポリブチレンテレフタレート樹脂、テレフタル酸と1、4-シクロヘキサジメタノールとの重縮合により生成する熱可塑性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂、テレフタル酸とイソフタル酸とエチレングリコールとの共重縮合により生成する熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂、テレフタル酸とエチレングリコールと1、4-シクロヘキサジメタノールとの共重縮合により生成する熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂、テレフタル酸とイソフタル酸とエチレングリコールとプロピレングリコールとの共重縮合により生成する熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、その他等を使用することができる。なお、本発明においては、上記のようなベンゼン核を基本骨格とする飽和芳香族ジカルボン酸に、更に、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリク酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸の一種ないしそれ以上を添加して共重縮合することもでき、その使用量としては、ベンゼン核を基本骨格とする芳香族飽和ジカルボン酸に対し、1～10重量%位を添加して使用することが好ましい。

【0023】而して、本発明において、上記のポリエステル系樹脂組成物としては、上記のポリエステル系樹脂

の1種ないしそれ以上をビヒクルの主成分とし、更に、必要ならば、例えば、シランカップリング剤、充填剤安定剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、紫外線吸収剤、その他等の添加剤の1種ないしそれ以上を任意に添加し、溶媒、希釈剤等を加えて充分に混練してポリエステル系樹脂組成物を調整する。而して、本発明においては、上記のようなポリエステル系樹脂組成物を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレコート、その他のコーティング法で無機酸化物の薄膜の上にコーティングし、しかる後コーティング膜を乾燥させて溶媒、希釈剤等を除去して、本発明にかかるコーティング薄膜を形成することができる。なお、本発明において、ポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜の膜厚としては、例えば、0、01～50 μ m位、好ましくは、0、1～5 μ m位が望ましい。

【0024】次に、本発明において、本発明にかかる積層材の最内層を形成するヒートシール性樹脂層を構成するヒートシール性樹脂としては、熱によって溶融し相互に融着し得る樹脂のフィルムないしシートを使用することができ、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状(線状)低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレンまたはポリブレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他等の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。而して、上記のフィルムないしシートは、その樹脂を含む組成物によるコーティング膜の状態で使用することができる。その膜もしくはフィルムないしシートの厚さとしては、5 μ mないし300 μ m位が好ましく、更に、10 μ mないし150 μ m位が望ましい。

【0025】なお、本発明において、最内層を構成するヒートシール性樹脂層を形成するヒートシール性樹脂としては、特に、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体を使用することが好ましいものである。而して、上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体としては、例えば、二塩化ジルコニウムとメチルアルモキシランの組み合わせによる触媒等のメタロセン錯体とアルモキシランとの組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン- α -オレフィン共重合体を使用することができる。メタロセン触媒は、現行の

触媒が、活性点が不均一でマルチサイト触媒と呼ばれているのに対し、活性点が均一であることからシングルサイト触媒とも呼ばれているものである。具体的には、三菱化学株式会社製の商品名「カーネル」、三井石油化学工業株式会社製の商品名「エコーユ」、米国、エクソン・ケミカル (EXXON CHEMICAL) 社製の商品名「エクザクト (EXACT)」、米国、ダウ・ケミカル (DOW CHEMICAL) 社製の商品名「アフィニティ (AFFINITY)」、商品名「エンゲージ (ENGAGE)」等のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体を使用することができる。而して、本発明において、上記のようなメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体の樹脂層としては、そのフィルムないしシート、あるいはその共重合体を含む組成物によるコーティング膜等の状態で使用することができ、それによって、最内層を構成するヒートシール性を有する樹脂のフィルムないしシートとして機械し、而して、その低温ヒートシール性により、製袋時等の後加工において、無機酸化物の薄膜等に生じるクラック等の発生を防止することが可能となるものである。その膜もしくはフィルムないしシートの厚さとしては、 $3\mu\text{m}$ ないし $300\mu\text{m}$ 位、好ましくは、 $5\mu\text{m}$ ないし $100\mu\text{m}$ 位が望ましい。なお、本発明においては、上記のメタロセン触媒を使用して重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体に、更に、例えば、部分架橋エチレン・プロピレンゴム (EPDM)、エチレン・プロピレンゴム (EPR)、スチレン・ブタジエン・スチレンブロックポリマー (SBS)、スチレン・イソブチレン・スチレンブロックポリマー (SIS)、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロックポリマー (SEBS) 等の熱可塑性エラストマーの1種ないしそれ以上を添加してなる樹脂組成物によるヒートシール性樹脂層を使用することもできる。また、本発明において、ヒートシール性樹脂層としては、例えば、上記の線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体とを共押出しし、タンデム押し出し等により2層以上に積層してヒートシール性樹脂層を構成することもできる。

【0026】次に、本発明において、上記のコーティング薄膜に、上記のヒートシール性樹脂層を積層する方法としては、例えば、ラミネート用接着剤によるラミネート用接着剤層を介して積層するドライラミネーション法、あるいは、溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層を介して積層する押し出しラミネーション法等で行うことができる。上記において、ラミネート用接着剤としては、例えば、1液、あるいは、2液型の硬化しない非硬化タイプのビニル系、(メタ)アクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、エポキシ系、ゴム系、その他等の溶剤型、

水性型、あるいは、エマルジョン型等のラミネート用接着剤を使用することができる。而して、上記のラミネート用接着剤のコーティング法としては、例えば、ダイレクトグラビアロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、リバースロールコート法、フオンテン法、トランスファーロールコート法、その他等の方法で塗布することができ、そのコーティング量としては、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態) 位、より好ましくは、 $1 \sim 6 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態) 位が望ましい。なお、本発明においては、上記のラミネート用接着剤には、例えば、シランカップリング剤等の接着促進剤を任意に添加することができる。次にまた、上記において、溶融押し出し接着性樹脂としては、前述の熱可塑性樹脂層を形成する熱可塑性樹脂を同様に使用することができる。而して、本発明において、溶融押し出し接着性樹脂としては、特に、低密度ポリエチレン、特に、線状低密度ポリエチレン、メタロセン触媒によるエチレン・ α -オレフィン共重合体、酸変性ポリエチレンを使用することが好ましいものである。上記の溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層の膜厚としては、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 位、より好ましくは、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 位が望ましい。なお、本発明において、上記の押し出しラミネーション積層を行う際に、より強固な接着強度を得る必要がある場合には、例えば、アンカーコート剤等の接着改良剤等をコートすることもできる。上記のアンカーコート剤としては、具体的には、例えば、アルキルチタネート等の有機チタン系アンカーコート剤、イソシアネート系アンカーコート剤、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、ポリブタジエン系アンカーコート剤、その他等の水性あるいは油性等の各種のアンカーコート剤を使用することができる。而して、本発明においては、上記のアンカーコート剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレーコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥して、アンカーコート剤層を形成することができる。上記において、アンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態) 位が望ましい。

【0027】なお、本発明において、上記のラミネート用接着剤としては、特に、ポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールとイソシアネートとの硬化反応により皮膜形成されてラミネート用接着剤として形成することが好ましいものである。具体的には、例えば、前述の多官能イソシアネートとヒドロキシル基含有化合物との反応により得られるポリマー、具体的に、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、あるいは、ヘキサメチレンジイソシアネート、キソリレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート等の多官能イソシアネートと、ポリエーテルポリオール、ポリエス

テルポリオール、ポリアクリレートポリオール等のヒドロキシ基含有化合物との反応により得られる一液ないし二液型硬化型ポリウレタン系樹脂をビヒクルの主成分とするラミネート用接着剤組成物を使用し、これを、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレーコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥して、本発明にかかる積層材を構成するラミネート用接着剤層を形成することができる。上記において、ラミネート用接着剤層の膜厚としては、 $0.1 \sim 6 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態) 位が望ましい。而して、本発明において、上記のようなポリウレタン系樹脂を使用することにより、上記と同様に、接着剤層を構成する薄膜の伸長度を向上させ、例えば、ラミネート加工、あるいは、製袋加工等の後加工適性を向上させ、後加工時にける無機酸化物の薄膜のクラック等の発生を防止するものである。

【0028】ところで、本発明において、上記の本発明にかかる積層材を構成するポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールとイソシアネートとの硬化反応により皮膜形成されるラミネート用接着剤層としては、 JIS K6301 に準じた4号ダンベルにて 23°C 、 $50\% \text{ RH}$ の環境下で 300 mm/min の速度条件で測定して、 $300\% \sim 550\%$ の引張り伸度を有するものであることが望ましいものである。本発明において、上記のラミネート用接着剤層の引張り伸度は、前述のコーティング薄膜等と相乗し、積層材を構成する無機酸化物の薄膜、コーティング薄膜、ラミネート用接着剤層、ヒートシール性樹脂層等との密着性を向上させ、これにより、無機酸化物の薄膜のクラック等の発生を防止するものである。上記において、引張り伸度が、 300% 未満であると、柔軟性に欠け、ラミネートあるいは製袋または製函等の後加工において、無機酸化物の薄膜にクラック等が発生して好ましくなく、また、引張り伸度が、 550% を越えると、柔軟性が過剰になり、引き裂き性に劣り、例えば、包装用容器の密封性に劣るので好ましいないものである。

【0029】なお、本発明にかかる積層材においては、これを構成するいずれかの層に、例えば、文字、図形、絵柄、記号等からなる印刷絵柄層を形成することができる。上記の印刷絵柄層としては、例えば、上記の第1のバリア性薄膜の上に、通常のグラビアインキ組成物、オフセットインキ組成物、凸版インキ組成物、スクリーンインキ組成物、その他のインキ組成物を使用し、例えば、グラビア印刷方式、オフセット印刷方式、凸版印刷方式、シルクスクリーン印刷方式、その他の印刷方式を使用し、例えば、文字、図形、絵柄、記号、その他等からなる所望の印刷絵柄を形成することにより構成することができる。

【0030】次に、本発明において、本発明にかかる積層材を構成する材料として、例えば、水蒸気、水等のバ

リアー性を有する低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の樹脂のフィルムないしシート、あるいは、酸素、水蒸気等に対するバリアー性を有するポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物等の樹脂のフィルムないしシート、樹脂に顔料等の着色剤を、その他、所望の添加剤を加えて混練してフィルム化してなる透光性を有する各種の着色樹脂のフィルムないしシート等を使用することができる。これらの材料は、一種ないしそれ以上を組み合わせて使用することができる。上記のフィルムないしシートの厚さとしては、任意であるが、通常、 $5 \mu\text{m}$ ないし $300 \mu\text{m}$ 位、更には、 $10 \mu\text{m}$ ないし $100 \mu\text{m}$ 位が望ましい。

【0031】なお、本発明においては、通常、包装用容器は、物理的にも化学的にも適度な条件におかれることから、包装用容器を構成する包装材料には、厳しい包装適性が要求され、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件が要求され、このために、本発明においては、上記のような諸条件を充足する材料を任意に選択して使用することができ、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(A/S系樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(A/B/S系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリセーカル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。その他、例えば、セロハン等のフィルム、合成紙等も使用することができる。本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、 $5 \mu\text{m}$ から $300 \mu\text{m}$ 位の範囲から選択して使用することができる。更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。また、本発明において、本発明にかかる積層材を構成するいずれかの層

に、例えば、オフセット印刷、グラビア印刷、シルスクリーン印刷、その他により、文字、図形、絵柄、記号等からなる所望の印刷絵柄層を形成することもできることは言うまでもないことである。

【0032】次に、本発明において、上記のような積層材を使用して製袋ないし製函する方法について説明すると、例えば、包装用容器がプラスチックフィルム等からなる軟包装袋の場合、上記のような方法で製造した積層材を使用し、その内層のヒートシール性樹脂層の面を対向させて、それを折り重ねるか、或いはその二枚を重ね合わせ、更にその周辺端部をヒートシールしてシール部を設けて袋体を構成することができる。而して、その製袋方法としては、上記の積層材を、その内層の面を対向させて折り曲げるか、あるいはその二枚を重ね合わせ、更にその外周の周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型（ピロシール型）、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、その他等のヒートシール形態によりヒートシールして、本発明にかかる種々の形態の包装用容器を製造することができる。その他、例えば、自立性包装袋（スタンディングパウチ）等も製造することが可能であり、更に、本発明においては、上記の積層材を使用してチューブ容器等も製造することができる。上記において、ヒートシールの方法としては、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。なお、本発明においては、上記のような包装用容器には、例えば、ワンプースタイプ、ツーピースタイプ、その他等の注入口、あるいは開閉用ジッパー等を任意に取り付けることができる。

【0033】本発明において、上記のようにして製造した包装用容器は、種々の飲食品、接着剤、粘着剤等の化学品、化粧品、医薬品、その他等の種々の物品、特に、液体調味料等の液状ないし粘状体の物品の充填包装に使用されるものである。而して、本発明においては、本発明にかかる包装用容器に内容物、特に、液体調味料等の液状ないし粘状体の内容物を充填包装する場合、内容物が、袋体内面に影響し、しばしば、層間剥離等の現象を発生し、その用をなさないことがあることから、袋体を構成する積層材において、該積層材を構成する無機炭化物の薄膜とヒートシール性樹脂層との間の水中での剥離強度が、 $50\text{ g}/15\text{ mm}$ 巾以上であり、更に、 25°C 下での剥離強度が、 $200\text{ g}/15\text{ mm}$ 巾以上であることが望ましいものである。上記において、水中での剥離強度が、 $50\text{ g}/15\text{ mm}$ 巾未満であること、例えば、ボイル、レトルト等の熱水中で殺菌する用途等の場合、あるいは、高湿度下で使用する場合、包装用材料として、十分な強度が得られず、例えば、酸素ガスバリア性等の低下をきたすことから好ましくはなく、更に、 25°C 下

での剥離強度が、 $200\text{ g}/15\text{ mm}$ 巾未満であること、包装用材料としての実用強度が得られないということから好ましくないものである。なお、本発明にかかる積層材は、例えば、プラスチック成形容器のフランジ部に貼り合わせて、蓋材としても使用することができるものである。

【0034】

【実施例】上記の本発明について実施例を挙げて更に具体的に説明する。

実施例 1

まず、シランカップリング剤として、 $N-\beta$ （アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシランを使用し、該シランカップリング剤 1.0 重量%、シリカ粉末 1.0 重量%、ポリウレタン系樹脂 13~15 重量%、ニトロセルロース 3~4 重量%、トルエン 31~38 重量%、メチルエチルケトン（MEK）29~30 重量%、イソプロピルアルコール（IPA）15~16% からなるポリウレタン系樹脂組成物を調整した。他方、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の MXD 延伸ナイロン 6 フィルムの一方の面に、化学気相成長法（CVD）を利用して、厚さ $200\text{ }\text{\AA}$ の酸化ケイ素の蒸着膜を形成した。次に、上記のポリウレタン系樹脂組成物を使用して、これを、上記で形成した厚さ $200\text{ }\text{\AA}$ の酸化ケイ素の蒸着膜面に、ロールコート法を利用してコーティングし、次いで、 100°C で 5 時間乾燥して、上記のポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜（厚さ $1.0\text{ g}/\text{m}^2$ 、乾燥状態）を形成した。次に、上記で形成したポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜面上に、ポリエステルポリオールとイソシアネートとからなる 2 液硬化型ポリウレタン系樹脂の 7% の酢酸エチルと下記の溶媒溶液からなるラミネート用接着剤層を使用し、これを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ にコーティングしてラミネート用接着剤層を形成し、次いで、該ラミネート用接着剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン-α-オレフィン共重合体とを使用し、これらを各々厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ に共押出しして、厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の共押出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる本発明にかかる積層材を製造した。厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の MXD 延伸ナイロン 6 フィルム・厚さ $200\text{ }\text{\AA}$ の酸化ケイ素の蒸着膜・ポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜/厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ のラミネート用接着剤層/厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ のヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール重点包装機により三方シール型のプラスチック袋を製造すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造したところ、高度なバリア性を有し、そのバリア性の劣化も認められず、また、ラミネート強度に優れた極めて良好な結果を得た。

【0035】実施例 2

まず、シランカップリング剤として、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを使用し、該シランカップリング剤 1、0 重量%、シリカ粉末 1、0 重量%、ポリウレタン系樹脂 13~15 重量%、ニトロセルロース 3~4 重量%、トルエン 31~38 重量%、メチルエチルケトン (MEK) 29~30 重量%、イソプロピルアルコール (IPA) 15~16% かなるポリウレタン系樹脂組成物を調整した。他方、多層 Tダイキャスト成形法を用いて、ナイロン樹脂層/酸変性ポリオレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層/エチレン-ビニルアルコール共重合体層/酸変性ポリオレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層/ナイロン樹脂層の 3 種 5 層からなる多層積層 2 軸延伸フィルムをを製造し、次いで、該多層積層 2 軸延伸フィルムのナイロン樹脂層面に、物理気相成長法 (PVD) を利用して、厚さ 200 Å の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した。次に、上記のポリウレタン系樹脂組成物を使用して、上記で形成した厚さ 200 Å の酸化アルミニウムの蒸着膜面に、グラビアロールコート法を利用してコーティングし、次いで、120°C で 20 秒間乾燥して、ポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜 (厚さ 1.0 g/m²、乾燥状態) を形成した。上記で形成したポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜面上に、ポリエーテルポリオールとイソシアネートとからなる 2 液硬化型ポリウレタン系樹脂の 7% の酢酸エチルとトルエン溶液からなるラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を利用して、膜厚 1 μm にコーティングしてラミネート用接着剤層を形成し、次いで、該ラミネート用接着剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、これらを各々厚さ 30 μm に共押し出して、厚さ 60 μm の共押し出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる本発明にかかる積層材を製造した。厚さ 15 μm の多層積層 2 軸延伸フィルム・厚さ 200 Å の酸化アルミニウムの蒸着膜/ポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜/厚さ 1 μm のラミネート用接着剤層/厚さ 60 μm のヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール重点包装機により三方シール型のプラスチック袋を製造すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造したところ、高度なバリア性を有し、そのバリア性の劣化も認められず、また、ラミネート強度に優れた極めて良好な結果を得た。

【0036】実施例 3

まず、多層 Tダイキャスト成形法を用いて、ナイロン樹脂層/MXD ナイロン 6 樹脂層/ナイロン樹脂層の 2 種 3 層からなる多層積層 2 軸延伸フィルムを製造し、次いで、該多層積層 2 軸延伸フィルムのナイロン樹脂層面に、化学気相成長法 (CVD) を利用して、厚さ 300

Å の酸化ケイ素の蒸着膜を形成した。他方、シランカップリング剤として、N- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメトキシシランを使用し、該シランカップリング剤 1、0 重量%を、水:イソプロピルアルコール (IPA) = 1:1 かなる混合溶媒 100 重量部に溶解させ、濃度 1、0% w1 のシランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物を調整した。次に、上記で調整した水・アルコール系組成物を使用し、上記で形成した厚さ 300 Å の酸化ケイ素の蒸着膜面にグラビアロールコート法を利用して、コーティングし、次いで、120°C で 20 秒間乾燥して、上記の水・アルコール系組成物によるコーティング薄膜 (厚さ 0.5 g/m²、乾燥状態) を形成した。次に、上記で形成したコーティング薄膜面上に、ポリエーテルポリオールとイソシアネートとからなる 2 液硬化型ポリウレタン系樹脂の 7% の酢酸エチルとトルエン溶液からなるラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 1 μm にコーティングしてラミネート用接着剤層を形成し、次いで、該ラミネート用接着剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、これらを各々厚さ 30 μm に共押し出して、厚さ 60 μm の共押し出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる本発明にかかる積層材を製造した。厚さ 15 μm の多層積層 2 軸延伸フィルム・厚さ 300 Å の酸化ケイ素の蒸着膜/水・アルコール系組成物によるコーティング薄膜/厚さ 1 μm のラミネート用接着剤層/厚さ 60 μm のヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール重点包装機により三方シール型のプラスチック袋を製造すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造したところ、高度なバリア性を有し、そのバリア性の劣化も認められず、また、ラミネート強度に優れた極めて良好な結果を得た。

【0037】実施例 4

まず、熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂をビヒクルの主成分とするポリエステル系樹脂組成物を調整した (固相分 15%)。次に、上記のポリエステル系樹脂組成物を使用して、化学気相成長法 (CVD) を利用して形成した厚さ 200 Å の酸化ケイ素の蒸着膜を有する厚さ 15 μm の MXD 延伸ナイロン 6 フィルムの厚さ 200 Å の酸化ケイ素の蒸着膜面に、グラビアロールコート法を利用してコーティングし、次いで、100°C で 5 秒間乾燥して、上記のポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜 (厚さ 1.0 g/m²、乾燥状態) を形成した。次に、上記で形成したコーティング薄膜面上に、ポリエステルポリオールとイソシアネートとからなる 2 液硬化型ポリウレタン系樹脂の 7% の酢酸エチルとトルエン溶液からなるラミネート用接着剤を使用し、こ

れを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 $1\mu\text{m}$ にコーティングしてラミネート用接着剤層を形成し、次いで、該ラミネート用接着剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、これらを各々厚さ $30\mu\text{m}$ に共押し出して、厚さ $60\mu\text{m}$ の共押し出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる本発明にかかる積層材を製造した。厚さ $15\mu\text{m}$ のMXD延伸ナイロン6フィルム・厚さ 200\AA の酸化ケイ素の蒸着膜/ポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜/厚さ $1\mu\text{m}$ のラミネート用接着剤層/厚さ $60\mu\text{m}$ のヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール重点包装機により三方シール型のプラスチック袋を製造すると共に

液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造したところ、高度なバリア性を有し、そのバリア性の劣化も認められず、また、ラミネート強度に優れた極めて良好な結果を得た。

【0038】比較例1

化学気相成長法（CVD）を利用して形成した厚さ 200\AA の酸化ケイ素の蒸着膜を有する厚さ $15\mu\text{m}$ のMXD延伸ナイロン6フィルムの厚さ 200\AA の酸化ケイ素の蒸着膜面に、上記の実施例1と同じ2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 $1\mu\text{m}$ にコーティングしてラミネート用接着剤層を形成し、次いで、該ラミネート用接着剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、これらを各々厚さ $30\mu\text{m}$ に共押し出して、厚さ $60\mu\text{m}$ の共押し出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる積層材を製造した。厚さ $15\mu\text{m}$ のMXD延伸ナイロン6フィルム・厚さ 200\AA の酸化ケイ素の蒸着膜/厚さ $1\mu\text{m}$ のラミネート用接着剤層/厚さ $60\mu\text{m}$ のヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を製造すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造した。

【0039】比較例2

物理気相成長法（PVD）を利用して形成した厚さ 200\AA の酸化アルミニウムの蒸着膜を有する厚さ $15\mu\text{m}$ のMXD延伸ナイロン6フィルムの厚さ 200\AA の酸化アルミニウムの蒸着膜面に、上記の実施例2と同じ2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 $1\mu\text{m}$ にコーティングしてラミネート用接着剤層を形成し、次いで、該ラミネート用接着剤層面に、線状低密度ポリエチレン

と、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、これらを各々厚さ $30\mu\text{m}$ に共押し出して、厚さ $60\mu\text{m}$ の共押し出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる積層材を製造した。厚さ $15\mu\text{m}$ のMXD延伸ナイロン6フィルム・厚さ 200\AA の酸化アルミニウムの蒸着膜/厚さ $1\mu\text{m}$ のラミネート用接着剤層/厚さ $60\mu\text{m}$ のヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を製造すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造した。

【0040】比較例3

化学気相成長法（CVD）を利用して形成した厚さ 200\AA の酸化ケイ素の蒸着膜を有する厚さ $15\mu\text{m}$ の2軸延伸ナイロン6フィルムの厚さ 200\AA の酸化ケイ素の蒸着膜面に、上記の実施例1と同じ2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 $1\mu\text{m}$ にコーティングしてラミネート用接着剤層を形成し、次いで、該ラミネート用接着剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して、これらを各々厚さ $30\mu\text{m}$ に共押し出して、厚さ $60\mu\text{m}$ の共押し出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる積層材を製造した。厚さ $15\mu\text{m}$ の2軸延伸ナイロン6フィルム・厚さ 200\AA の酸化ケイ素の蒸着膜/厚さ $1\mu\text{m}$ のラミネート用接着剤層/厚さ $60\mu\text{m}$ のヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を製造すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造した。

【0041】比較例4

物理気相成長法（PVD）を利用して形成した厚さ 200\AA の酸化アルミニウムの蒸着膜を有する厚さ $15\mu\text{m}$ の2軸延伸ナイロン6フィルムの厚さ 200\AA の酸化アルミニウムの蒸着膜面に、上記の実施例2と同じ2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 $1\mu\text{m}$ にコーティングしてラミネート用接着剤層を形成し、次いで、該ラミネート用接着剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、これらを各々厚さ $30\mu\text{m}$ に共押し出して、厚さ $60\mu\text{m}$ の共押し出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる積層材を製造した。厚さ $15\mu\text{m}$ の2軸延伸ナイロン6フィルム・厚さ 200\AA の酸化アルミニウムの

蒸着膜/厚さ1 μ mのラミネート用接着剤層/厚さ60 μ mのヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を製造すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造した。

【0042】実験例1

上記の実施例1〜4で製造した各積層材と包装用容器、上記の比較例1〜4で製造した各積層材と包装用容器を使用し、実施例1〜4のものは、コーティング薄膜の面と厚さ60 μ mのヒートシール性樹脂層の面、比較例1*

(表1)

	積層材の剥離強度 (gf/15mm)	容器の剥離強度 (gf/15mm)	引き裂き性
実施例1	剥離不可	剥離不可	○
実施例2	剥離不可	剥離不可	○
実施例3	剥離不可	剥離不可	○
実施例4	剥離不可	剥離不可	○
比較例1	380	370	×
比較例2	390	350	×
比較例3	剥離不可	不可	○
比較例4	剥離不可	不可	○

上記の表1において、引き裂き性の見方は、○は、抵抗なく引き裂けること、×は、基材とシーラント層とが泣き別れし、引き裂けないことを意味するものである。

【0044】上記の表1に示すように、実施例1〜4のものは、比較例1〜4のものに対し、ラミネート強度が著しく高く、このことより、コーティング薄膜を形成することで剥離強度が向上することが判明した。また、引き裂き性も良好であった。一方、比較例1〜4のものは、ラミネート強度はあまり向上せず、好ましくなかった。

【0045】実験例2

更に、上記の実施例1〜4で製造した積層材、および、比較例1〜4で製造した積層材を使用して製袋ないし製函した包装用容器について、下記のデータを測定した。

(1) 酸素透過度の測定

これは、温度23℃、湿度90%RHの条件で、米国、モコン(MOCON)社製の測定機〔機種名、オクストラン(OXTRAN)〕にて測定した。

*〜4のものは、無機酸化物の薄膜の面と厚さ60 μ mのヒートシール性樹脂層の面とのラミネート強度試験及び引き裂き性試験を行なった。上記のラミネート強度試験は、剥離試験機(株式会社オリエンテック製、機種名、テンシロン万能試験機)を使用し、試料15mm巾、剥離角度90度、ロードセル5kgf、剥離速度50mm/minの条件で行なった。また、引き裂き性試験は、積層材の端に5mmの切り込みを入れ、手で引き裂き、その引き裂き感を評価した。その結果を下記の表1に示す。

【0043】

(2) 水蒸気透過度の測定

これは、温度40℃、湿度100%RHの条件で、米国、モコン(MOCON)社製の測定機〔機種名、パーマトラン(PERMATRAN)〕で測定した。上記の測定結果について、下記の表2に示す。

【0046】

(表2)

	包装用容器	
	酸素透過度	水蒸気透過度
実施例 1	2.6	3.0
実施例 2	2.8	4.5
実施例 3	2.6	3.3
実施例 4	2.6	3.3
比較例 1	3.6	7.2
比較例 2	5.0	8.0
比較例 3	3.0	7.2
比較例 4	3.6	8.0

上記の表2において、酸素透過度は、 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day} \cdot 23^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$ の単位であり、また、水蒸気透過度は、 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 100\% \text{RH}$ の単位である。

【0047】上記の表2に示す結果より明らかなように、実施例1～4のものは、酸素透過度および水蒸気透過度において良好であったが、これに対し、比較例1～4のものは、そのいずれも、劣っていた。

【0048】実施例3

更に、上記の実施例1～4、および、比較例1～4で製造した積層材を使用し、これを製袋ないし製函して小袋包装用容器を製造し、これについて下記のデータを測定した。

(1)、官能評価の測定

これは、上記で製造した小袋包装容器内に、ドレッシング(青ジソドレッシング)を10cc充填し、密封した包装体250袋を、アルミニウム箔積層パウチの中に入れて密封し、37℃で2日間保管した後、アルミニウム箔積層パウチを開封し、パネラー5人で官能評価を行った。その結果を下記の表3に示す。

【0049】

(表3)

	官能評価点
実施例 1	25
実施例 2	23
実施例 3	25
実施例 4	25
比較例 1	21
比較例 2	19
比較例 3	21
比較例 4	13

上記の表3における官能評価点は、殆ど臭わない、5点、多少臭う、3点、かなり臭う、1点の評価点で評価し、而して、5人の合計点を官能評価得点として評価した。

【0050】上記の表3より明らかなように、実施例1～4のものは、保香性に優れ保存適性を有するものであるのに対し、比較例1～4のものは、保香性に劣り保存適性に欠けるものであった。

【0051】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明は、基材として、耐衝撃性、耐突き刺し性等に優れた強靱性を有するバリア性ナイロンフィルム、更に、有機性と無機性とを有するシランカップリング剤、伸長性を有するポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂等に着目し、まず、バリア性ナイロンフィルムの一方の面に、無機酸化物の薄膜を設け、更に、該無機酸化物の薄膜の上に、シランカップリング剤と充填剤とを含むポリウレタン系樹脂組成物、シランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物、または、ポリエステル系樹脂組成物によるコーティング薄膜を設け、更に、該コーティング薄膜面に、ポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールとイソシアネートとの硬化反応により皮膜形成されるラミネート用接着剤層を介して、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層して積層材を製造し、更に、該積層材を使用して製袋または製函して包装用容器を製造し、該包装用容器内に内容物、特に、液体調味料等の液状ないし粘体状の内容物を充填包装して、優れた透明性と、酸素ガスあるいは水蒸気等に対する高いバリア性を有し、更に、耐衝撃性、耐突き刺し性、ラミネート強

度、引き裂き性に優れ、液状ないし粘体状の内容物の充填包装適性を有し、かつ、後加工時にクラック等の発生もなく、極めて高い後加工適性を有し、更に、包装製品を電子レンジにかけても、十分にその電子レンジ適性を有し、包装用材料として種々の物品、特に、液状ないし粘体状の液体調味料等の内容物の充填包装適性を有し、その保香性、保存性に優れた透明バリアフィルム、それを使用した積層材および包装容器等を製造し得ることができるというものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる積層材の層構成を示す概略的断面図である。

【図2】本発明にかかる積層材の層構成を示す概略的断面図である。

【図3】本発明にかかる積層材を使用して製袋ないし製

【図4】本発明にかかる積層材を使用して製袋ないし製*

* 函した包装容器の構成を示す概略的斜視図である。

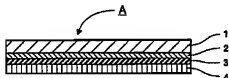
【図5】巻き取り式蒸着機の一例を示す概略的構成図である。

【図6】プラズマ化学蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

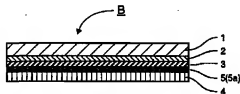
【符号の説明】

- 1 バリア性ナイロンフィルム
- 2 無機酸化物の薄膜
- 3 コーティング薄膜
- 4 ヒートシール性樹脂層
- 5 ラミネート用接着剤層
- 5a ラミネート用接着剤層
- 6 シール部
- A 積層材
- B 積層材
- C 三方シール型の軟包装容器
- D 二方シール型の軟包装容器

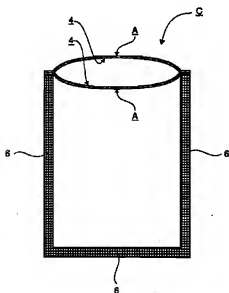
【図1】



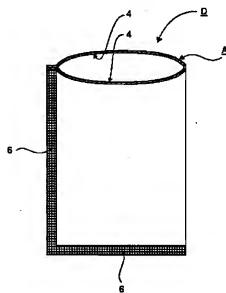
【図2】



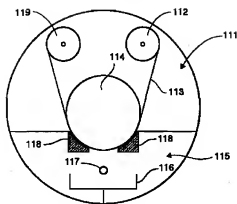
【図3】



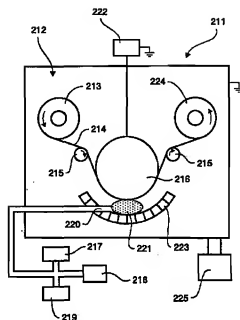
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

B 3 2 B 27/40

B 6 5 D 65/40

識別記号

F I

B 3 2 B 27/40

B 6 5 D 65/40

特開 2000-233479 (参考)

D

(72) 発明者 都築 充典

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 高橋 秀明

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 山本 浩

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

大日本印刷株式会社内

F ターム (参考) 3E086 AD01 BA04 BA15 BA24 BA40

BB02 BB05 BB15 BB22 BB62

BB74 CA01 CA28

4F100 AA01C AA01H AA17B AA19B

AA20B AH02C AH02H AH06C

AH06H AJ06 AJ06H AK01D

AK41C AK41G AK48A AK48E

AK48J AK51C AK51G AK52C

AK54G AK69E AK69J AL01E

AL05C BA04 BA05 BA07

BA10A BA10D BA15 CA23C

CB03 DA01 EH66B EJ38A

EJ65C EJ67C JD02A JD03

JD04 JK10 JL01 JL11 JL12D

JM02B JN01